

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-267697

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl.

H05H 1/46  
 B01J 2/00  
 C23C 16/50  
 // C09K 11/08  
 C09K 11/56  
 C09K 11/78

(21)Application number : 05-082804

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD  
HIRANO KOUON KK

(22)Date of filing : 16.03.1993

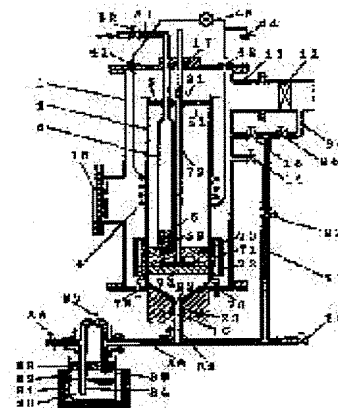
(72)Inventor : BABA TOSHIYUKI  
KUZUSHITA HIROKAZU  
IWAMOTO KENICHI  
SASAKI TAKASHI

## (54) GENERATING METHOD FOR PLASMA AND ITS DEVICE AND MANUFACTURE OF COATING POWDER

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To stably generate plasma in a partition wall in an encircled region and to eliminate the need for a vacuum seal to air in a reaction tube by forming a pressure reducing atmosphere through a double structure—exterior wall and by reducing pressure in the encircled region therein.

**CONSTITUTION:** A vacuum container 1 is provided with a double-structure exterior wall housing a reaction tube 2 therein to form a vacuum seal state to air. The container 1 shields an electromagnetic wave with a conductive material. Thus, a separate high-frequency shielding means is not required. A gas is supplied to an open type encircled region formed by the reaction tube 2 through a partition wall comprising a gas supply tube 3 while forming a vacuum atmosphere therein through the container 1. A high frequency is provided to the gas from a high-frequency input part 4 to generate plasma in the supply tube 3. Pressure in the container 1 is reduced from an exhaust tube 1 through a valve 12. Exhaust is made from a bypass valve 13 while controlling the difference between upper and lower pressure in the reaction tube 2 to prevent powder scattering and to reduce a load to a filter 51.



of rejection]

[Date of extinction of right]

(11)特許出願公開番号

特開平6-267697

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

室内整理番号

FI

### 技術表示箇所

H O 5 H 1/46

9014-2G

B 0 1 J 2/00

B

7325-4K

C 2 3 C 16/50

G

9159-4H

// C 0 9 K 11/08

9159-4H

11/56

C P C

審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出題番号

特願平5-82804

(22)出願日

平成5年(1993)3月16日

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地

(71)出願人 390026099

ヒラノ光音株式会社

大阪府大阪市平野区加美鞍作1丁目10番36号

(72) 発明者 馬場 俊之

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 弁理士 藤本 勉

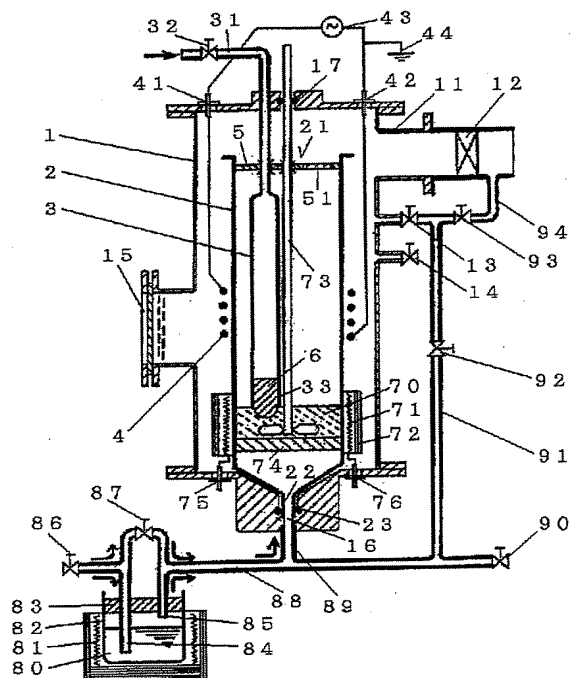
[最終頁に続く](#)

(54)【発明の名称】 プラズマ発生方法及びその装置並びに被覆粉体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 プラズマを安定に発生させる方法、及びその方法を使用した真空シールや大型化が容易な装置、並びにプラズマCVD方式でコーティング膜を安定に形成でき均質な被覆粉体を効率よく製造できる方法を得ること。

【構成】 減圧雰囲気（１）内に開放型包囲域（２）を設けてその内に隔壁（３）を介しガスを供給し、そのガスに高周波を与えて（４）隔壁内でプラズマ化するプラズマ発生方法、及び外部連通のガス供給管（３）とそれを包囲する開口付反応管（２）と反応管に外設の高周波入力部（４）と前記反応管、高周波入力部を收容する減圧容器（１）を有するプラズマ発生装置、並びに前記装置のガス供給管の末端部に粉体（７０）を配置し、前記方法でガス供給管内に発生させた原料ガス又は／及び反応ガス（３２，８０）のプラズマを前記粉体上に供給してコーティング膜を形成する被覆粉体の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 減圧雰囲気内に開放型の包囲域を設け、その包囲域内に隔壁を介してガスを供給し、そのガスに高周波を与えて当該隔壁内でプラズマ化することを特徴とするプラズマの発生方法。

【請求項2】 外部と連通するガス供給管と、そのガス供給管を包囲する開口付の反応管と、その反応管の外側に設けた高周波入力部と、前記の反応管及び高周波入力部を収容する減圧容器を有してなることを特徴とするプラズマ発生装置。

【請求項3】 減圧容器が導電性材料からなる請求項2に記載の装置。

【請求項4】 原料ガス及び反応ガスを用いて粉体上に原料ガスの分解反応物からなるコーティング膜を形成するにあたり、請求項2又は3に記載の装置を用いると共に、その反応管内におけるガス供給管の末端部に被処理用の粉体を配置し、請求項1に記載の方法でガス供給管内に発生させた原料ガス又は／及び反応ガスのプラズマを前記粉体上に供給してコーティング膜を形成することを特徴とする被覆粉体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プラズマを安定に発生させることができる方法、及びその発生装置、並びにかかる装置を利用したプラズマCVD方式による被覆粉体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、プラズマの発生方法としては、反応管を兼ねる減圧容器にガスを供給し、そのガスに高周波を与えてプラズマ化する方法が知られていた。発生したプラズマは、例えば蛍光体等の粉体にプラズマCVD方式でコーティング膜を付与して被覆粉体を製造する場合などに利用しうる。

【0003】ちなみに前記の蛍光体の場合には、水分劣化による発光力や輝度の低下の防止などを目的に被覆処理が施されるが、その被覆をプラズマCVD方式で行うことで従来の熱CVD方式やゾル・ゲル方式（特開昭61-23678号公報）による場合のような蛍光体の熱劣化を回避でき、熱劣化で被覆前よりも輝度が低下したり寿命が短縮化されることを防止できる利点などがある。従って得られた被覆蛍光体は、蛍光ランプやEL発光体等の照明装置、電子装置用観察スクリーン等の表示装置などにおける発光部の形成に好ましく用いることができる。

【0004】しかしながら、従来のプラズマ発生方法では、発生するプラズマが刻々変化して不安定なプラズマ発生しか得られず、その発生プラズマを利用したプラズマCVD方式による被覆処理において形成されるコーティング膜がバラツキやすく、均質な被覆粉体が得られにくい問題点があった。またかかるプラズマ発生方法を使

用した装置を形成する場合にその真空シールが困難で、耐圧性の反応管の要求から大型化も困難な問題点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、プラズマを安定に発生させることができる方法、及びその方法を使用した真空シールや大型化が容易な装置、並びにプラズマCVD方式でコーティング膜を安定に形成でき均質な被覆粉体を効率よく製造できる方法の開発を課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、減圧雰囲気内に開放型の包囲域を設け、その包囲域内に隔壁を介してガスを供給し、そのガスに高周波を与えて当該隔壁内でプラズマ化することを特徴とするプラズマの発生方法を提供するものである。

【0007】また本発明は、外部と連通するガス供給管と、そのガス供給管を包囲する開口付の反応管と、その反応管の外側に設けた高周波入力部と、前記の反応管及び高周波入力部を収容する減圧容器を有してなることを特徴とするプラズマ発生装置を提供するものである。

【0008】さらに本発明は、原料ガス及び反応ガスを用いて粉体上に原料ガスの分解反応物からなるコーティング膜を形成するにあたり、前記装置を用いてその反応管内におけるガス供給管の末端部に被処理用の粉体を配置し、前記の方法でガス供給管内に発生させた原料ガス又は／及び反応ガスのプラズマを前記粉体上に供給してコーティング膜を形成することを特徴とする被覆粉体の製造方法を提供するものである。

## 【0009】

【作用】減圧雰囲気を形成する減圧容器等の内に開口付反応管等からなる開放型包囲域を設けてなる二重構造とし、その外壁を介し真空引きして減圧雰囲気を形成しつつ内部の包囲域をその開放部を介し減圧状態とし、その包囲域内にガス供給管等からなる隔壁を介しガスを供給して高周波を与えることにより当該隔壁内にプラズマを安定して発生させることができる。

【0010】前記の方法による発生プラズマの安定化機構は不明であるが本発明者らは、内部の包囲域の圧力が外部の減圧雰囲気よりも少し高圧の状態ではプラズマが安定に発生することより、外壁を介した真空引きによる緩衝作用で包囲域内が揺らぎ等の変化を生じにくく包囲域内の雰囲気が安定していることによるものと考えている。

【0011】一方、二重構造としたことで外部の減圧容器が反応管を兼ねる必要がなく反応管に要求される機能上の制約から開放されて大気に対する真空シールを容易に行うことができ、また内部に配置する反応管に高度な耐圧性が要求されず大型の反応管も容易に形成でき、総じて大型の装置を容易に形成することができる。

【0012】他方、前記の方法ないし装置を使用してプラズマCVD方式を適用することにより、プラズマの安定した発生で粉体上にコーティング膜を安定に形成でき均質な被覆粉体を効率よく製造することができる。またその場合に、ガス供給管の末端部に被処理用の粉体を配置することで原料ガス等を予めプラズマ化した後に粉体上に供給でき、粉体自体がプラズマ形成雰囲気中に曝されて損傷したり劣化することを防止できる。

【0013】前記のプラズマ形成雰囲気に粉体が曝されることの防止は、例えば蛍光体の被覆処理においてプラズマCVD方式で蛍光体の熱劣化を防止したとしても、蛍光体がプラズマ形成雰囲気に曝されると損傷や劣化を受けて輝度低下等の劣化速度が向上し熱劣化の場合と同様に寿命が短縮し輝度や発光寿命ないしその維持性に優れる被覆蛍光体を得ることが困難となる。

#### 【0014】

【実施例】本発明のプラズマ発生方法は、減圧雰囲気内に開放型の包囲域を設け、その包囲域内に隔壁を介してガスを供給し、そのガスに高周波を与えて当該隔壁内でプラズマ化するものであり、かかる方法の実施は例えば図1に示した装置を用いて行うことができる。

【0015】すなわち図1のプラズマ発生装置において、1は減圧容器、2は開口付の反応管、3はガス供給管、4は高周波入力部である。減圧容器1は、内部に反応管2を収容した二重構造の外壁を形成しており、大気に対して真空シールされた状態となっている。また減圧容器1は導電性材料からなり、これにより電磁波をシールドして別途の高周波の遮蔽手段が不要な構造となっている。なお導電性材料としては、減圧容器の耐圧性等の点より一般には金属や合金などが用いられるが、これに

【0016】反応管2は、開口21を有しており、その開口にフィルター51付きの蓋5が装着されている。反応管2の内部にはガス供給管3が配置されて反応管2にガス供給管3が包囲された状態となっている。反応管、ガス供給管は、石英ガラス等の絶縁材料で形成されている。

【0017】ガス供給管3の一端31は、蓋5及び減圧容器1を貫通して外部に連通しており、その先端部にバルブ32を有している。ガス供給管3の他端33は開放状態にあり、そこにフィルター6が装着されている。フィルター6はガス供給管内の圧力を反応管内よりも高くしてプラズマがガス供給管内により発生しやすくする。高周波入力部4は、ガス供給管3の中間部位に対応させて減圧容器1と反応管2との間隙に配置されている。

【0018】前記実施例のプラズマ発生装置においては、減圧容器1を介してその内部に減圧雰囲気を形成しつつ開口付の反応管2が形成する開放型の包囲域にガス供給管3からなる隔壁を介してガスを供給し（矢印）、そのガスに高周波入力部4を介して高周波を与えること

によりガス供給管3内にプラズマを発生させることができる。

【0019】なお実施例において、減圧容器1は真空ポンプ（図示せず）に連通する排気管11からバルブ12を介して減圧できるようになっており、13はバイパスバルブ、14はリークバルブ、15はシャッター付きの覗き窓である。バイパスバルブ13は反応管2の上下における圧力差を制御しながら排気して粉体の飛散を防止すると共に、フィルター51への負荷を低減するためのものである。高周波入力部は高周波コイルからなり、減圧容器1に取り付けた導入端子41、42に接続されている。導入端子41、42は、アース回路44を設けた電源回路43に接続されている。

【0020】本発明において、減圧雰囲気ないし減圧容器における真空度は目的に応じて適宜に決定してよいが、一般にはプラズマ化等の点より0.05～5 Torr程度とされる。

【0021】一方、隔壁内ないしガス供給管内に高濃度のプラズマを安定に発生させるためには、減圧雰囲気と開放型包囲域ないし反応管との間に圧力差（真空度差）を設けることが好ましい。その真空度差は、減圧雰囲気の真空度や供給ガスの種類、高周波電力等の条件などにより異なるが通例、開放型包囲域ないし反応管内が2 Torr以下、就中0.5 Torr以下高い状態である。

【0022】減圧雰囲気と開放型包囲域との間の真空度差の制御は、例えば隔壁等を介して反応管内に供給するガス量、開放型包囲域における開放の程度、減圧雰囲気での排気量などの調節により行うことができる。前記の開放型包囲域における開放の程度は、例えば上記実施例の蓋5に設ける開口の大きさなどにより制御できるが、その開口に対しては実施例の如くフィルター51を設けてもよい。このフィルターは排気系への粉体の飛散防止等を目的とし、そのフィルターとしては適宜なものを用いてよく、前記の真空度差が小さいことより濾紙等の紙製のものでも十分に目的を達成することができる。

【0023】本発明のプラズマ発生方法ないし装置は、例えばプラズマによる表面処理やプラズマCVDなどの種々の目的に用いることができる。プラズマによる表面処理の場合には、ガス供給管内のプラズマ発生域に被処理体を配置する方式も採りうるし、またガス供給管の末端部をプラズマ発生域としガス供給管の先端部を細管として被処理体を部分的に処理する方式なども採ることができる。一方、プラズマCVDは、例えば被処理体上にコーティング膜を形成する場合などに好ましく適用することができる。

【0024】本発明の被覆粉体の製造方法は、原料ガス及び反応ガスを用いて粉体上に原料ガスの分解反応物からなるコーティング膜を形成するプラズマCVDにおいて、上記の方法及び装置を用いてその反応管内におけるガス供給管の末端部に被処理用の粉体を配置し、ガス供

給管内に発生させた原料ガス又は／及び反応ガスのプラズマを前記粉体上に供給してコーティング膜を形成するものである。

【0025】従って被覆粉体の製造方法の場合には、図1に例示の如く上記した装置に、粉体の保持手段と原料ガス又は反応ガスの供給系が付加される。図1の実施例においては、反応管2におけるガス供給管3の末端の下位部分に装着したフィルター74が粉体70の保持手段である。また原料液80の貯蔵容器82と減圧容器1の底部孔16に接続した供給管89等からなる系が原料ガス又は反応ガスの供給系である。

【0026】以下、反応ガスはガス供給管3に供給し、原料ガスは供給管89系から供給する場合を例に説明するが、本発明においては原料ガス又は／及び反応ガスの供給系の選択は任意である。

【0027】図1において、反応ガスがポンペ（図示せず）よりバルブ32を介しガス供給管3内に供給され、上記した本発明のプラズマ発生方法によりプラズマ化される。これにより、反応ガスを予めプラズマ化して粉体上に供給することができ、粉体をプラズマ形成雰囲気

に曝すことを回避できる。

【0028】一方、原料ガスは、貯蔵容器82内に溜めた原料液80の気化物として形成され、キャリアガスを介して移送される。キャリアガスは、矢印の如くバルブ86を介してポンペ（図示せず）より供給され、流路84を介し貯蔵容器82内の原料液80中を通過させたのち原料ガスとの混合ガスとして流路85を介し供給管88に供給される。

【0029】なお貯蔵容器82は、蓋83を介し密閉されると共に、その周囲に原料液80の気化を促進するためヒータ配備の加熱手段81を有している。またバルブ87を設けた流路は、キャリアガスを介して前記の混合ガスの流量を制御するためのものである。

【0030】供給管88に供給された混合ガスは、次に分岐の供給管89を介し減圧容器1の底部孔16より反応管2の内部に供給される。反応管2は、その底部の突出管22が底部孔16にOリング23を介しシール装着されて連通しており、これにより混合ガスの取込みが可能となっている。なおストップバルブ90、バイパスバルブ92付の管路91やスロー排気バルブ93付の管路94は、必要に応じて利用される排気系である。バイパスバルブ92は前記のバルブ13と同じ目的で設けられ、スロー排気バルブ93は粉体の飛散制御等を目的とする。

【0031】反応管内に供給された混合ガスは、フィルター74を透過して粉体70の保持層に到達し、粉体上でプラズマCVDによるコーティング膜が形成されて被覆粉体が製造される。すなわち、ガス供給管3よりフィルター6を介し粉体70の保持層に供給された、反応ガスのプラズマ化で生成したラジカルないしプラズマが混

合ガス中の原料ガスを分解しつつ粉体上で反応してコーティング膜を形成する（プラズマCVD）。

【0032】前記の反応に際しては、個々の粉体にコーティング膜を均質に安定して付与する点より、粉体を浮遊させて流動層化させることが好ましい。粉体の流動層化は、例えば粉体70の保持層へのフィルター74を介した混合ガスの供給圧を介して行う方式などの適宜な方式で行ってよい。またフィルター6を介したプラズマ等の供給をその流動層内で行うことが好ましい。さらに攪拌羽根等の適宜な攪拌手段を併用して粉体の流動状態の良好化をはかることもできる。実施例においては、羽根付攪拌棒73が反応管2の蓋5を介して減圧容器1にOリング17により回転可能にシール装着されている。

【0033】一方、緻密なコーティング膜を形成する点よりは、粉体を加熱することが好ましい。実施例では反応管2の外周に粉体70の保持層に対応させてヒータ71と熱反射板72が設けてある。75、76が減圧容器1に取付けたヒータ用の電源端子である。粉体を加熱する場合、粉体の種類によっては熱劣化を防止する必要がある。ちなみに蛍光体からなる粉体の場合、熱劣化防止のため300℃以下の温度で一般に行われる。

【0034】なお実施例においては、製造された被覆粉体は、反応を停止して減圧容器より取出した反応管より回収されるが、本発明においては、減圧容器の大型化や分割ユニット化が容易であることに基き、例えば反応管等の反応ユニットの複数を一体の減圧容器内に配置して一度に複数箇所被覆粉体を製造する方式のほか、粉体の保持層に相当する部分の反応管及び減圧容器等の分割ユニットを形成し、それをターンテーブル等に複数配置して順次反応を行わせる方式などの被覆粉体を効率的に製造する方式なども採ることができる。

【0035】本発明の被覆粉体の製造方法は、原料ガスと反応ガスを用いて少なくともその一方をプラズマ化するプラズマCVD方式で粉体上に原料ガスの分解反応物からなるコーティング膜を形成するものであるが、その粉体としては目的に応じて種々の材料や粒径等からなるものを用いることができ、また形成するコーティング膜についても粉体の使用目的等に応じて適宜に決定することができる。

【0036】ちなみに蛍光体としては、例えば硫化亜鉛や硫化カドミウム亜鉛を銅、マンガン、アルミニウム、銀、塩素、ホウ素などで活性化したものや、希土類賦活酸化イットリウム等の酸化物などが用いられる。また粒径については平均粒径に基づき1μm以上、就中5～50μmのものが一般に用いられる。さらに蛍光体に対して設けるコーティング膜としては、例えば輝度の向上を目的とした高誘電体膜や、蛍光体の水分劣化防止による長寿命化を目的とした水分遮蔽性の膜などがあげられる。

【0037】前記の高誘電体からなるコーティング膜の

具体例としては、 $Ta_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $PZT$  ( $PbZrO_3$ と $PbTiO_3$ の固溶体)、 $PLZT$  ( $PZT$ の $La$ 添加物)、 $SrTiO_3$ などの高誘電率で透光性の金属酸化物系化合物などからなるものがあげられる。また水分遮蔽性のコーティング膜の具体例としては、 $SiO_2$ 、誘電率を高めた $TiO_2-SiO_2$ 、 $ZrO_2-SiO_2$ の如きガラス系化合物や、アルミナ、窒化珪素などの水分が透過しにくいセラミックの如き透光性の非晶質体などからなるものがあげられる。

【0038】コーティング膜を形成するための原料、反応ガスとしては、プラズマCVD方式によるガス状態の原料及び反応ガスの一方又は双方のプラズマ化を介して原料ガスの分解反応物を形成できる適宜な形態のものを用いる。特に原料については、上記実施例の如き液体のほか固体、気体のいずれの形態でも用いる。なお固体、液体からなる原料の場合、加熱処理や減圧処理等の適宜な方式でガス化して原料ガスを形成してよい。

【0039】原料ないし原料ガスの一般的な形態としては、例えば金属等のコーティング膜形成成分の水素化合物、ハロゲン化合物、アセチルアセトネート化合物、アルコキシド化合物、アルキル化合物などがあげられる。また反応ガスとしては、酸素ガス、アンモニアガスなどのコーティング膜形成成分、ないしかかる成分の含有物が用いられる。

【0040】原料ガス、反応ガスのキャリアとして必要に応じて用いるキャリアガスは、例えばアルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガス、それらの混合ガスなどの反応に関与しにくい適宜なガスであってよい。なお粉体を流動層化する場合にはキャリアガスの併用が好ましい。

【0041】本発明においては1層又は2層以上のコーティング膜からなる被覆構造とすることができる。またコーティング膜は、2種以上の化合物が混合してなる複合層や傾斜機能層などとして形成することもできる。ちなみに前記の高誘電体層と水分遮蔽層を含むコーティング膜構造は、低電圧で高電界を形成できて蛍光体を高輝度に発光させることができ、かつ蛍光体の発光特性を低下させることなく耐水性を付与できて発光特性が低下しにくい被覆蛍光体とすることができる。

【0042】図2、図3に本発明による被覆粉体を例示した。70が粉体、701、702が別種のコーティング膜である。各コーティング膜の厚さは適宜に決定してよいが、一般には $30\mu m$ 以下、就中 $10nm\sim 1\mu m$ 程度とされる。なお水分遮蔽層を含む2層以上のコーティング膜を設ける場合、水分遮蔽層は外側に設けることが長寿命化等の点より有利である。

#### 【0043】実施例1

図1に示した装置を用い、反応促進のため加熱手段71を介して $250^\circ C$ に維持した反応管内のガラスフィルター(74)上に平均粒径 $20\mu m$ の $ZnS$ を $20g$ 保持し

た。

【0044】次に、貯蔵容器に原料液として $Si(OC_2H_5)_4$ を入れてそれにヘリウムガスを $73cc/分$ の速度で供給しつつ発生した原料ガスと共に $ZnS$ 部に供給して流動層とし、一方、反応ガスに酸素ガスを用いてそれを $150cc/分$ の速度でガス反応管に供給しつつ高周波コイル域に $50W$ の条件で $13.56MHz$ の高周波を印加して酸素ガスをプラズマ化し、ガス反応管内に発生した酸素ラジカル、ないし酸素プラズマを流動層化した $ZnS$ 部に供給する操作を2時間続けて被覆 $ZnS$ を得た。

【0045】前記において、減圧容器内の真空度は $1\sim 2Torr$ に維持した。また減圧容器内と反応管内(高圧側)との真空度差は、反応管の蓋の開口に装着した濾紙製フィルタを介して $0.1\sim 0.2Torr$ に維持した。なお得られた被覆 $ZnS$ は、厚さ $0.2\mu m$ の $SiO_2$ 層からなるコーティング膜を有するものであった。

#### 【0046】比較例

高周波コイル域からなるプラズマ形成雰囲気中にガラスフィルターを介して $ZnS$ を保持し、それにヘリウムガスを介し $Si(OC_2H_5)_4$ ガスを供給して流動層としつつ酸素ガスを供給し、高周波コイル域に $13.56MHz$ の高周波を印加して $ZnS$ の存在下に $Si(OC_2H_5)_4$ ガスと酸素ガスをプラズマ化したほかは実施例1に準じて厚さ $0.2\mu m$ の $SiO_2$ コーティング膜を有する被覆 $ZnS$ を得た。

#### 【0047】評価試験

厚さ $50\mu m$ のポリエステルフィルムからなるベース基板の片面に、銀粉含有の樹脂ペーストを部分塗布して幅 $2mm$ の集電帯を形成後、ITOを分散含有させたフッ化ビニリデン系共重合体の酢酸セロソルブ溶液からなる透明導電塗料を塗布して厚さ約 $5\mu m$ の透明電極層( $700\Omega/\square$ )を形成し、その上にリード電極を付設後、実施例1又は比較例で得た被覆蛍光体を分散含有するフッ化ビニリデン系共重合体の酢酸セロソルブ溶液を塗布して厚さ約 $50\mu m$ の発光層を形成した。

【0048】他方、前記と同じ材質のベース基板の片面に銀粉含有の導電性塗料を塗布して厚さ約 $5\mu m$ の背面電極層を形成してリード電極を付設し、前記で得たベース基板と共にその層付設側を内側にして、チタン酸バリウム含有のフッ化ビニリデン系共重合体の酢酸セロソルブ溶液からなる厚さ約 $30\mu m$ の塗布層(絶縁層を兼ねる接着層)を介して接着し、その接合体の上下に厚さ $100\mu m$ のポリ塩化ビニリデンフィルムを配置し、その周縁を接着して密封構造とし、EL発光体を得た。

【0049】前記のEL発光体の輝度(駆動電圧: $100V$ )を測定後、それを $40^\circ C$ 、 $90\%RH$ の雰囲気下、かつ $100V$ 、 $400Hz$ による駆動状態下に $100$ 時間放置したのち再び輝度を測定して輝度の維持率(初期の輝度を $100$ とした場合の相対輝度)を調べた。前

記の結果、初期輝度は実施例1の場合100nt、比較例の場合85ntで、輝度の維持率は実施例1の場合95%、比較例の場合60%であった。

#### 【0050】

【発明の効果】本発明によれば、二重構造の外壁を介して減圧雰囲気を形成することにより内部の包囲域を減圧状態とするので、包囲域内に設けた隔壁内にプラズマを安定して発生させることができる。また前記により反応管（包囲域）を大気に対して直接真空シールする必要を回避できて反応管に高度な耐圧性が要求されず、かつ真空引き経路も省略できて構造を簡略化でき大型の反応管も容易に形成でき、総じて大型の装置を容易に形成することができる。また外壁が反応管破壊時の防護壁となるため安全性に優れている。

【0051】一方、前記の結果プラズマCVD方式を適用して粉体上にコーティング膜を安定に形成でき均質な被覆粉体を効率よく製造することができる。またその場\*

\* 合に、原料ガス等を予めプラズマ化した後に粉体上に供給でき、粉体自体がプラズマ形成雰囲気曝されて損傷したり劣化することを防止できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】製造装置の説明図。

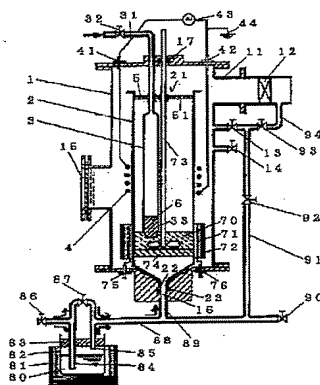
【図2】被覆粉体の拡大断面図。

【図3】他の被覆粉体の拡大断面図。

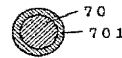
#### 【符号の説明】

- 1：減圧容器
- 2：反応管
- 3：ガス供給管
- 4：高周波入力部
- 70：粉体
- 701、702：コーティング膜
- 80：原料液
- 88、89：原料ガスの供給管

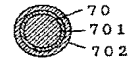
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.  
C 0 9 K 11/78

識別記号 庁内整理番号  
C P B 9159-4H

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 葛下 弘和  
兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 岩本 謙一  
大阪府羽曳野市駒ヶ谷148-3  
(72) 発明者 佐々木 隆  
兵庫県明石市魚住町金ヶ崎226-12